

第28卷 第3期
2016年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.3
May 2016

钼酸钠和三乙醇胺对Q235碳钢小孔腐蚀的抑制作用

刘旭霞 左 禹 唐聿明

北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029

摘要：通过动电位扫描，微区电位扫描，电化学阻抗谱及XPS等技术，考察了Na_2MoO_4和三乙醇胺 (TEA) 复配缓蚀剂对Q235碳钢孔蚀的抑制作用。结果表明：Q235碳钢在0.02 mol/L NaCl+0.1 mol/L $NaHCO_3$溶液中，适量的Na_2MoO_4与TEA复配对其孔蚀的抑制作用要优于单独使用Na_2MoO_4对孔蚀的抑制效果。在外加恒电位为0.3 V时，在实验溶液中碳钢表面有活性点被激活，Na_2MoO_4+TEA复配缓蚀剂能够明显抑制表面活性点的生成，并且能使形成的活性点的电位峰值迅速降低，抑制其向腐蚀小孔的转化。在加有Na_2MoO_4+TEA复配缓蚀剂的实验溶液中形成的缓蚀膜主要成分为$Fe_2(MoO_4)_3$，Fe_2O_3和TEA，三乙醇胺的吸附可以改善钼酸盐缓蚀膜的致密性，进一步提高缓蚀性能。

关键词：钼酸钠 三乙醇胺 碳钢 孔蚀 缓蚀

中图分类号：TG174 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)03-0215-06

Inhibition Effect of Na_2MoO_4 and Triethanolamineon Pitting Corrosion of Q235 Carbon Steel

LIU Xuxia, ZUO Yu, TANG Yuming

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: Effect of Na_2MoO_4 and triethanolamine (TEA) on pitting corrosion inhibition of Q235 carbon steel was studied with methods of potentiodynamic polarization, microcell potential scanning, EIS and XPS *etc*. The results show that when Na_2MoO_4 is compounded with TEA the pitting potential E_b of the steel in 0.02 mol/L NaCl+0.1 mol/L $NaHCO_3$ solution is obviously increased. Under an applied potential of 0.3 V, some potential peaks are observed at active sites on the surface, and the compound of Na_2MoO_4+TEA can effectively inhibit the number of the active sites and decrease the intensity of the potential peaks. In the solution with Na_2MoO_4 and TEA, the formed inhibition film on steel surface is composed of mainly $Fe_2(MoO_4)_3$, Fe_2O_3 and TEA. The adsorption of TEA may improve the compactness of the inhibition films induced by Na_2MoO_4 and further increase the inhibition effect.

Key words: Na_2MoO_4, TEA, carbon steel, pitting corrosion，inhibition

定稿日期：2015-06-17

基金项目：国家自然科学基金项目 (51171014和51210001) 资助

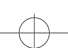
作者简介：刘旭霞，女，1990年生，硕士生

通讯作者：左禹，E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn，研究方向为金属局部腐蚀行为及其表面改性技术

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.161

1 前言

早在1951年Robertson[1]就研究了钼酸盐对碳钢在中性介质中的缓蚀机理。近年来钼系缓蚀剂由于低毒的特点日益受到关注。但是，钼酸盐单一使用时用量大，用量少时缓蚀性能低甚至促进腐蚀。钼



酸钠和其他物质复配既能够减小钼酸钠用量又能显著提高缓蚀效率，与钼酸盐进行复配的无机物主要有：磷酸盐、硅酸盐、镍盐、钴盐、锌盐、亚硝酸盐等。郭良生等[2]研究了钼酸钠-磷酸盐在自来水中对Q235钢的协同缓蚀效应与机理，发现两者等量复配使用时具有明显的协同缓蚀效应。与钼酸盐进行复配的有机物主要有：多烯胺、乙醇胺、葡萄糖酸盐、羟基羧酸盐、三唑类等。王昕等[3]研究了Na_2MoO_4以及Na_2MoO_4-TEA以一定的配比形成的复合缓蚀剂对45#钢在去离子水和含Cl^-去离子水中的缓蚀作用，得出Na_2MoO_4和TEA共同作用时缓蚀效果提高且所需剂量更少。郭新民等[4]研究了Na_2MoO_4-TEA对Q235钢在自来水中的协同缓蚀效应，并提出该体系缓蚀作用为多层吸附模型。沈素峰[5]研究得出0.6% Na_2MoO_4+0.4%TEA显著提高Q235钢在含5 g/L Cl^-溶液的缓蚀率。另外Choi等[6]研究了将TEA作为有机缓蚀剂封装在纳米粒子中，探索对钢基体具有长期自愈作用的腐蚀防护方法。本文通过多种实验方法，采用Na_2MoO_4-TEA复配，研究了其对Q235碳钢在弱碱性溶液中孔蚀的缓蚀作用。

2 实验方法

实验材料为Q235碳钢，实验所用到试剂均为分析纯试剂，所有溶液均使用去离子水配制，实验所用溶液未除氧。动电位极化实验所用基础溶液为0.02 mol/L NaCl+0.1 mol/L $NaHCO_3$溶液，缓蚀剂选用Na_2MoO_4和TEA。在一个端面焊接铜导线后用环氧树脂涂封非工作面，工作表面用240#、600#、1000#的SiC水砂纸逐级打磨后用去离子水清洗后一次用酒精、丙酮除油。用单组份室温固化硅橡胶涂封工作面，暴露面积为0.16 cm^2。采用三电极体系，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极。实验均在室温下进行。同一实验条件下，至少重复5次实验。实验仪器为CS350型电化学工作站，扫描起始电位相对于开路−300 mV，扫描速率为0.1 mV/s，待发生稳定孔蚀后停止实验。

采用XMU-BY扫描电化学工作站与恒电位仪联用，在不同外加电位下，测试Q235碳钢在不添加和添加缓蚀剂溶液中的微区电位分布，通过分析扫描图中电位峰数量和强度的变化，讨论缓蚀效果。

电化学阻抗测试采用PARST2273电化学测试系统，将Q235钢在添加Na_2MoO_4，Na_2MoO_4-TEA的基础溶液中浸泡1和24 h之后，进行电化学阻抗测试。测试扫描频率范围在10^5~10^{-2} Hz，正弦信号幅值为5 mV。

Q235钢试样分别在含Na_2MoO_4-TEA，单独含Na_2MoO_4和单独含TEA的溶液中浸泡1和24 h后，表面吹干，进行表面膜成分的光电子能谱分析(XPS)。

3 结果与讨论

3.1 动电位极化实验结果及分析

图1为Q235钢在基础溶液、添加0.02 mol/L TEA、添加0.02 mol/L Na_2MoO_4和添加0.02 mol/L Na_2MoO_4+0.02 mol/L TEA溶液中的极化曲线。表1为电化学参数值统计。

从图1和表1可以看出，相对于空白溶液，单独使用钼酸钠时，Q235钢的孔蚀电位E_b正移，说明其对Q235钢的小孔腐蚀有抑制作用。单独使用三乙醇胺时，E_b有些许的负移，说明其对Q235碳钢的小孔腐蚀没有抑制作用。两者复配时候，E_b正移最大，

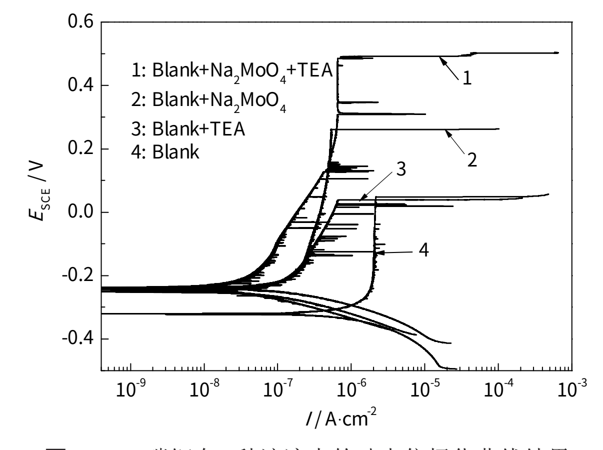


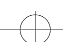
图1 Q235碳钢在4种溶液中的动电位极化曲线结果

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of Q235 steel in four kinds of solutions

表1 Q235碳钢在4种溶液中E_b和E_{corr}值

Table 1 Values of E_b and E_{corr} of Q235 carbon steel in four kinds of solutions

Inhibitor	Distribution range of E_b V / SCE	Average value of E_b V / SCE	Distribution range of E_{corr} V / SCE	Average value of E_{corr} V / SCE
No	0.020~0.079	0.048	−0.338~−0.279	−0.313
TEA	0.010~0.044	0.030	−0.253~−0.232	−0.242
Na_2MoO_4	0.211~0.314	0.259	−0.240~−0.215	−0.232
Na_2MoO_4+TEA	0.407~0.612	0.515	−0.267~−0.241	−0.254



即两者复配对小孔腐蚀的抑制作用明显优于单独使用钼酸钠的效果。Q235钢在只添加TEA，只添加Na_2MoO_4和添加两者复配溶液中的腐蚀电位相近，但相对于空白溶液的自腐蚀电位有所正移，同时钝化电流密度相对于空白溶液都明显降低。

在基础溶液中分别添加0，0.005，0.010，0.015，0.020，0.025和0.030 mol/L的钼酸钠，进行Q235钢的动电位极化曲线测试，统计E_b值的变化，图2为钼酸钠含量对稳定孔蚀电位E_b的影响。

钼酸钠添加含量在0.010 mol/L以下时，Q235钢在溶液中的E_b变化不大，说明在此浓度范围内，钼酸钠对小孔腐蚀起不到抑制作用。钼酸钠添加量从0.015 mol/L开始，Q235钢的E_b明显上升，并且随着钼酸钠含量的增加，E_b也是呈现递增趋势，说明在此浓度范围内，钼酸钠对小孔腐蚀的缓蚀效果随着钼酸钠含量的增加而增大。钼酸钠浓度为0.030 mol/L时候E_b最大。

根据上述结果,由于0.03 mol/L的Na_2MoO_4用量比较大，增加了成本,选择0.02 mol/L Na_2MoO_4分别与0.01，0.02，0.03，0.04和0.05 mol/L的三乙醇胺复配，进行动电位极化曲线测试，统计E_b值的变化，图3为三乙醇胺含量对E_b的影响。TEA浓度在0.03 mol/L之前，随着三乙醇胺含量的增加，E_b是逐渐增大，TEA浓度在0.03 mol/L以上，E_b随着三乙醇胺含量的增加，呈现下降的趋势。在实验条件下，三乙醇胺含量为0.03 mol/L时，复配缓蚀剂对小孔腐蚀的缓蚀效果最好。

3.2 微区电位分布实验结果及分析

实验分为3种溶液，分别为基础溶液，添加Na_2MoO_4，添加Na_2MoO_4+TEA的溶液，Na_2MoO_4和TEA均为0.02 mol/L。Q235碳钢在基础溶液中E_b (相对于开路) 为0.361 V。因此在3种溶液中，进行外加恒电位 (以下电位均为相对于开路电位) 为0.1，0.15，0.20，0.25和0.30 V的微区电位分布扫描。扫描开始前预膜30 min，然后每隔15 min进行一次微区电位扫描。外加电位比较低的时候，Q235碳钢在3种溶液中的电位峰强度都很低，电位峰不能稳定存在，没有稳定的活性点被激活。外加电位为0.3 V时，都有明显的电位峰出现，碳钢表面有稳定活性点被激活。

图4为外加电位0.3V，Q235钢在3种溶液中15和60 min时的微区电位变化图。可以看出随着扫描时间的延长，电位峰数量不断减少，碳钢在含Na_2MoO_4+TEA溶液中的电位峰数量最少，Na_2MoO_4溶液其次，空白溶液最多。

图5为外加电位0.3 V时碳钢在3种溶液中不同时间微区扫描剖面线分析图，由此可计算电位峰高减小的速率。电位峰高取曲线最高点对应的电位，时间段取15 min到电位峰高不变的时间点。经计算，图5a~c的电位峰高降低速率依次为0.043，0.070和0.082 mV/min。可见Na_2MoO_4+TEA溶液中电位峰高减小的速率最大，Na_2MoO_4溶液其次，空白溶液最小。电位峰对应着碳钢表面活性点位置，因此，在Na_2MoO_4+TEA复配缓蚀剂作用下，碳钢表面的活性点数量明显减少，活性点失去活性的速率也较快，这表明复配缓蚀剂的吸附比单一缓蚀剂效果更明显，能够有效地抑制碳钢表面可能转化为腐蚀小孔的早期活性点的萌生和发展，从而降低孔蚀敏感性，提高孔蚀电位。

3.3 电化学阻抗测试结果

图6为Q235碳钢在含Na_2MoO_4+TEA和含Na_2MoO_4溶液中分别浸泡1和24 h后的电化学阻抗图，Na_2MoO_4和TEA均为0.02 mol/L。可以看出，在同种溶液中，浸泡24 h的Q235钢的阻抗值和容抗弧半径更大；在同等浸泡时间下，Q235碳钢在添加

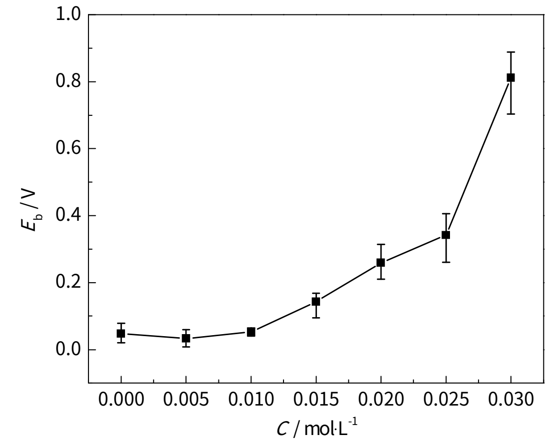


图2 钼酸钠添加量对稳定孔蚀电位E_b的影响

Fig.2 Effect of Na_2MoO_4 concentration on stable pitting potential E_b

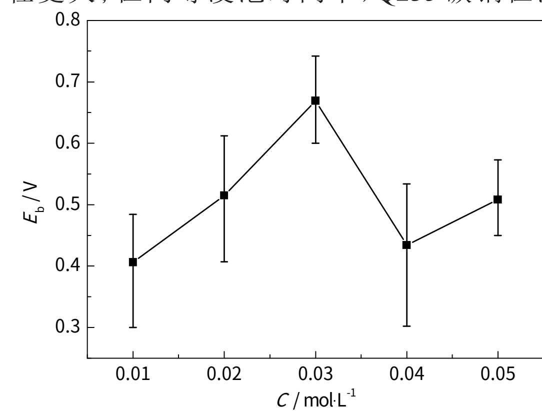
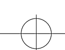


图3 三乙醇胺添加量对稳定孔蚀电位E_b的影响

Fig.3 Effect of TEA concentration on stable pitting potential E_b



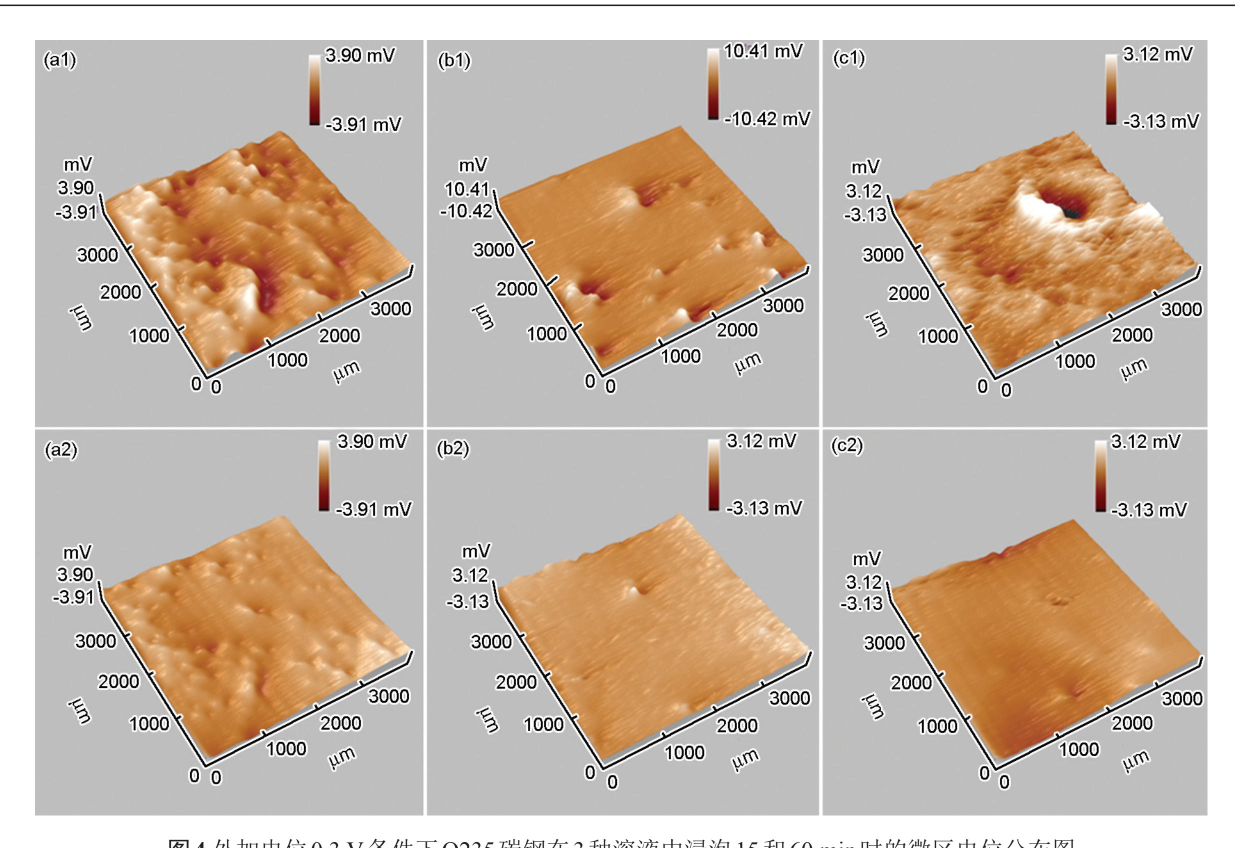


图4 外加电位0.3 V条件下Q235碳钢在3种溶液中浸泡15和60 min时的微区电位分布图

Fig.4 Surface potential distributions of Q235 steel in three kinds of solutions under a constant potential of 0.3 V to the OCP at 15 min (a1~c1) and 60 min (a2~c2): (a) blank, (b) blank+Na_2MoO_4, (c) blank+Na_2MoO_4+TEA

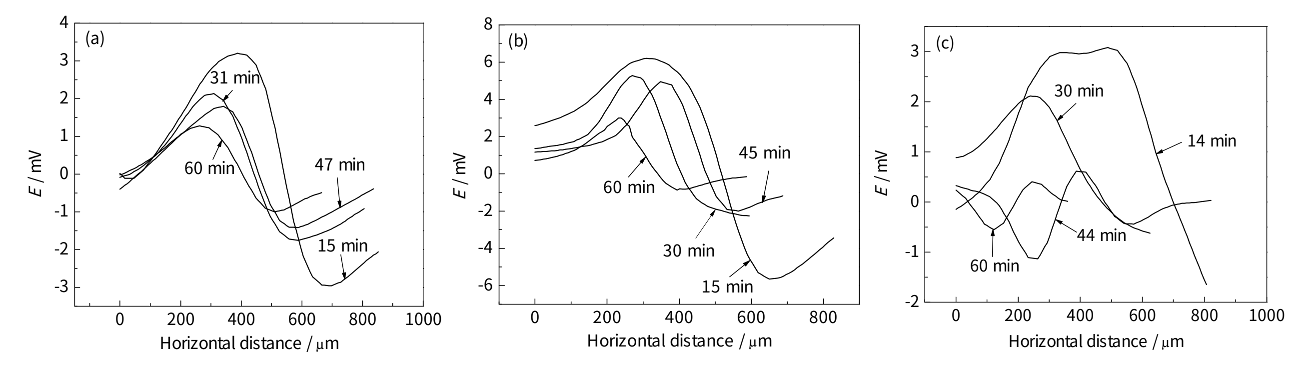


图5 外加电位0.3 V条件下Q235碳钢在3种溶液中的微区扫描剖面线分析图

Fig.5 Analysis of section line of Q235 carbon steel in three kinds of solutions in the condition of constant potential 0.3 V: (a) blank, (b) blank+ Na_2MoO_4, (c) blank+Na_2MoO_4+TEA

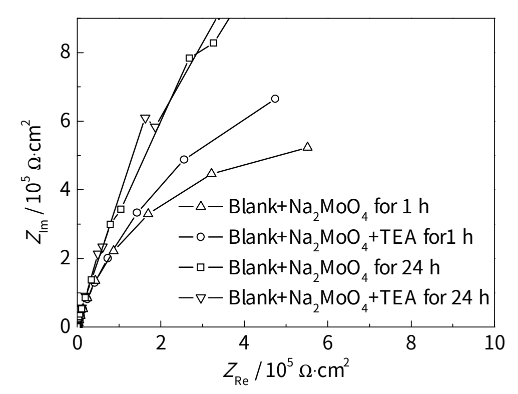


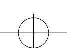
图6 Q235碳钢在不同溶液中浸泡不同时间后的Nyquist图

Fig.6 Nyquist plots of Q235 carbon steel soaked in different solutions for different time

Na_2MoO_4+TEA溶液中的阻抗值和容抗弧半径更大。即Q235碳钢在加有复配缓蚀剂的NaCl+$NaHCO_3$溶液中经预膜24 h后，缓蚀膜保护性能最好。Na_2MoO_4+TEA复配比单独使用Na_2MoO_4形成的钝化膜的保护性能好。TEA与Na_2MoO_4复配，提高了保护膜的致密性，改善了缓蚀性能。

3.4 XPS分析结果

Q235钢试样在含Na_2MoO_4，TEA和Na_2MoO_4+TEA溶液中分别浸泡1和24 h之后，进行XPS测试，图7为试样在Na_2MoO_4+TEA溶液中浸泡24 h后Mo，N，Fe和O的XPS谱。谱中出现Fe，O，Mo，N等的特征峰，说明缓蚀剂均参与成膜。经过拟合分析，



主要参与成膜元素的结合能如表2所示。

1、2号浸泡时间对元素结合能影响不明显，2号只添加Na_2MoO_4时，Fe的结合能为705.80和710.50 eV，分别对应Fe和Fe_2O_3[7,10]；O的结合能为531.21 eV，存在于Fe_2O_3中[10]；Mo结合能为231.68和234.87 eV，都是+6价态，分别对应$Mo3d_{5/2}$和$Mo3d_{3/2}$，存在于$Fe_2(MoO_4)_3$中[8,9]；因此缓蚀膜主要成分为$Fe_2(MoO_4)_3$和Fe_2O_3。3号Fe的结合能为709.23 eV的Fe存在于FeO中[10]；N的结合能为在398~399 eV范围内，缓蚀膜层C∶N原子百分比为5.42∶1，与TEA分子中两者原子百分比基本一致，N仍以有机N存在于醇胺基团中[7]，所以3号表面膜成分为FeO和TEA，4号表面膜成分为Fe_2O_3和TEA。5、6号添加Na_2MoO_4+TEA时，根据前面的分析，缓蚀膜主要成分为$Fe_2(MoO_4)_3$、Fe_2O_3和TEA。

表3为Q235钢在3种溶液中浸泡不同时间后表面膜Mo和N含量。从5、6号对比来看：N，Mo百分量比为1.99∶1，2.33∶1，即浸泡初期，N和Mo比例为1∶1，钼酸钠和三乙醇胺大体上有同等的机率吸附成膜。随着浸泡时间的延长，N，Mo在膜中的含量均增加，但TEA的吸附量或在外表面的含量略多。由3、4和5、6号对比来看，Na_2MoO_4的加入，使得TEA

表2 Q235碳钢表面缓蚀膜中主要元素的结合能

Table 2 Binding energies of main elements in corrosion inhibition film of Q235 carbon steel

(eV)

Inhibitor	Fe	O	Mo	N
1. Na_2MoO_4 for 1 h	706.00, 710.41	531.44	231.97, 235.10	0
2. Na_2MoO_4 for 24 h	705.80, 710.50	531.21	231.82, 234.98	0
3. TEA for 1 h	706.64, 709.23	531.60	0	398.90
4. TEA for 24 h	706.30, 710.40	531.90	0	399.00
5. Na_2MoO_4+TEA for 1 h	705.82, 710.60	531.26	231.68, 234.87	398.20
6. Na_2MoO_4+TEA for 24 h	706.14, 710.70	531.68	231.84, 234.90	398.19

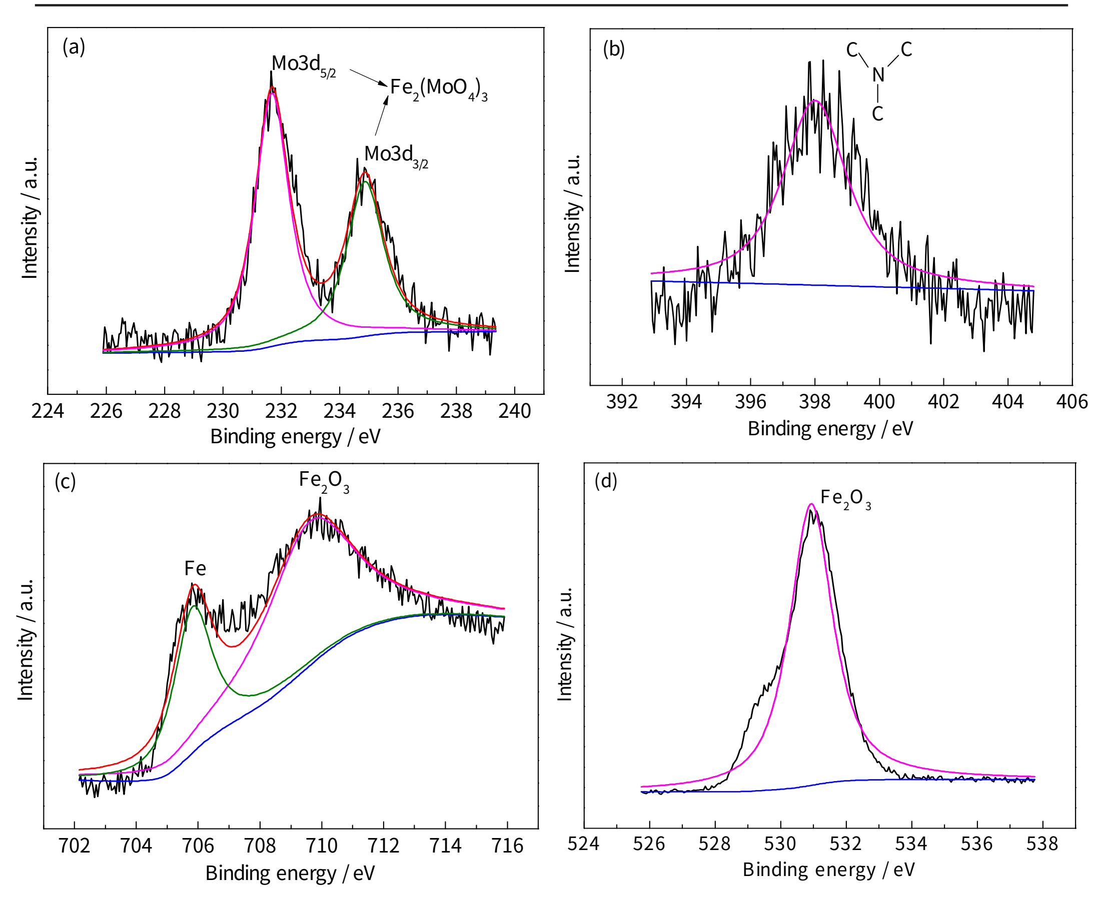


图7 Q235碳钢表面缓蚀膜中各元素XPS谱

Fig.7 XPS spectra of main elements of corrosion inhibition steel of Q235 carbon steel. (a) Mo, (b) N, (c) Fe, (d) O

表3 Q235碳钢在3种溶液中浸泡不同时间后表面膜Mo和N含量

Table 3 Atomic fraction of Mo and N Q235 steel surface film after soaking in different solutions

Inhibitor	Mo	N
1. Na_2MoO_4 for 1 h	4.12%	0
2. Na_2MoO_4 for 24 h	5.07%	0
3. TEA for 1 h	0	1.85%
4. TEA for 24 h	0	2%
5. Na_2MoO_4+TEA for 1 h	2.49%	4.95%
6. Na_2MoO_4+TEA for 24 h	2.97%	6.93%

的吸附量增加；从1、2和5、6号对比来看，TEA的加入，使得表面膜中$Fe_2(MoO_4)_3$的含量降低。

关于Na_2MoO_4-TEA协同缓蚀机理的研究，不同研究者持有不同的观点。郭新民等[4]提出了在自来水体系中Na_2MoO_4和TEA缓蚀作用的多层吸附模型，认为在水中铁表面形成一层水合氧化铁膜，MoO_4^{2-}被吸附在膜中具有阳离子选择性，阻碍Cl^-进入；TEA取代表面的水吸附在膜上补充钼酸盐吸附层的不完整性，并同样具有阳离子选择性；最后在金属表面与MoO_4^{2-}膜层之间形成新的阴离子选择性的水合氧化铁膜。王昕等[3]认为MoO_4^{2-}与钢基体生成[Fe-MoO_4-Fe_2O_3]的沉积膜，TEA的-N=基团与铁离子有很好的络合能力，TEA补充钼酸盐沉积膜的不完整性并形成新的吸附层，构成三维网络缓蚀膜，有效抑制腐蚀。关于含钼缓蚀膜的成分，不同作者的结果也不一致。龚浩等[9]认为碳钢表面含钼缓蚀膜成分为$Fe_2(MoO_4)_3$和$FeMoO_4$；Stout等[11]发现Fe-Mo合金沿着点蚀发展区域主要成分是$FeMoO_4$；Refaey等[12]认为表面膜中Mo^{6+}被还原成Mo^{4+}以MoO_2形式存在；陈旭俊等[8]认为Cl^-与Na_2MoO_4的还原产物生成难溶的$MoCl_3$。

综上，结合本实验XPS分析结果，缓蚀机理可能如下：首先，MoO_4^{2-}的氧化性或者溶解氧作用促使Fe^{2+}向Fe^{3+}的转变，生成$Fe_2(MoO_4)_3$，Fe_2O_3等沉淀膜。其次，三乙醇胺为吸附型缓蚀剂，吸附在Na_2MoO_4形成的沉淀膜表面，补充了钼酸盐缓蚀膜的不完整性，并在其外面又形成新的吸附层，起到了封闭作用。从而钼酸钠和三乙醇胺起到了协同缓蚀的效果。

4 结论

(1) Q235碳钢在0.02 mol/L NaCl＋0.1 mol/L $NaHCO_3$溶液中，一定量的Na_2MoO_4与TEA复配对其孔蚀的抑制作用要优于单独使用Na_2MoO_4对孔蚀的抑制效果。

(2) 外加恒电位为0.3 V时，在实验溶液中碳钢表面有活性点被激活，Na_2MoO_4+TEA复配缓蚀剂能够明显抑制表面活性点的生成，并且能使形成的活性点的电位峰值迅速降低，抑制其向腐蚀小孔的转化。

(3) 在加有Na_2MoO_4+TEA复配缓蚀剂的实验溶液中，Na_2MoO_4和TEA大体上按比例吸附沉积在碳钢表面；Na_2MoO_4能够促进TEA的吸附；形成的缓蚀膜主要成分为$Fe_2(MoO_4)_3$、Fe_2O_3和TEA；三乙醇胺的吸附可以改善钼酸盐缓蚀膜的致密性，进一步提高缓蚀性能。

参考文献

[1] Robertson W D. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition [J]. J. Electrochem. Soc., 1951, 98 (3): 199

[2] 郭良生, 黄霓裳, 余兴增. 钼酸钠-磷酸盐对碳钢的协同缓蚀作用机理 [J]. 腐蚀与防护, 2000, 33(2): 39

[3] 王昕, 张春丽, 王艳军. 钼酸钠和三乙醇胺对45#钢的缓蚀作用研究 [J]. 沈阳工业学院学报, 2003, 22(4): 89

[4] 郭新民, 袁万钟. 钼酸钠-三乙醇胺协同缓蚀效应的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1991, 3(4): 24

[5] 沈素峰. 钼酸盐系列缓蚀剂在含5 g/L Cl^-溶液中对Q235钢的缓蚀作用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 179

[6] Choi H, Song Y K, Kim K Y, et al. Encapsulation of triethanolamineas organic corrosion inhibitor into nanoparticlesand its active corrosion protection for steel sheets [J]. Surf. Coat. Technol., 2011, 206: 2354

[7] 陈旭俊, 徐越, 马仁川等. 乙醇胺钼酸盐的缓蚀作用与机理 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4): 279

[8] 陈旭俊, 王海林, 陈振家. 钼酸盐对不锈钢孔蚀抑制作用机理的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(3): 213

[9] 龚浩, 徐瑞芬, 陈旭俊. 有机钼酸盐MDTA对碳钢的缓蚀作用和机理 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(2): 62

[10] 柳鑫华, 韩婕, 孙彩云等. 钼酸盐复合缓蚀剂在天然海水中的缓蚀机理 [J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 296

[11] Stout D A, Lumsden J B, Staehle R W, et al. An investigation of pitting behavior of iron-molybdenum binary alloys [J]. Corrosion, 1979, 35(4): 141

[12] Refaey S A M, Abd El-Rehim S S, Taha F, et al. Inhibition of localized corrosion of mild steel by PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, and NO_2^- anions [J]. Appl. Surf. Sci., 2000, 158(3): 190

